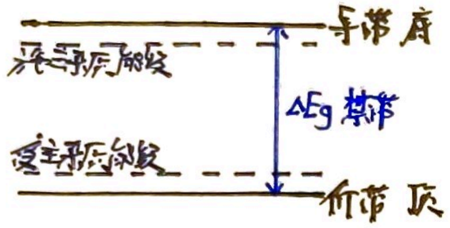
半导体中的杂质能级

实际半导体材料中，存在有杂质和各种缺陷，其中微量杂质对半导体性质起决定作用。通过掺杂，可以在半导体禁带中引入杂质能级。

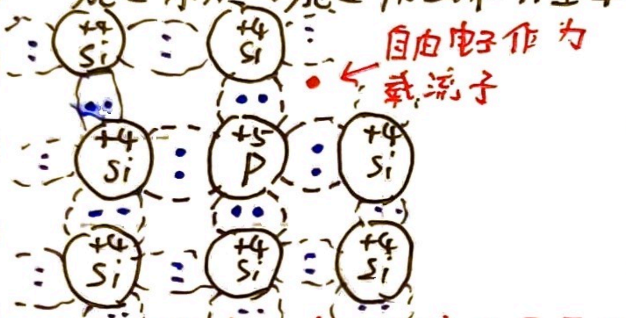
定义：n 电子浓度；p 空穴浓度

1）浅能级杂质



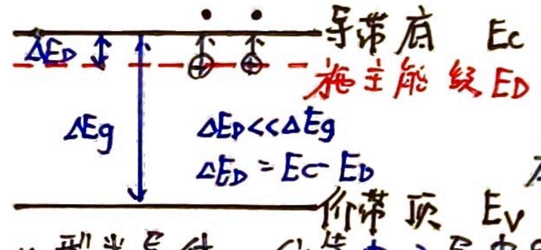
定义：在硅和锗中的Ⅲ族和Ⅴ族杂质，它们作为受主和施主的电离能相比禁带宽度非常小，且这些杂质形成的能级在禁带中很靠近价带顶或导带低，称这样的杂质能级为浅能级

施主杂质、施主能级和 n 型半导体



当向硅中掺杂Ⅴ族元素（如 P、As）时，替位式杂质与周围的4个硅原子形成了4个共价键，多余了1个电子，并形成了正电中心 P^+，多余电子束缚在正电中心的周围，但束缚力很弱。

杂质电离，电子脱离杂质原子中心束缚成为导电电子的过程。



施主杂质：Ⅴ族原子在硅和锗中贡献电子，产生导电电子。

施主能级：施主杂质在禁带中产生能级 E_D。

施主电离能：电子脱离杂质原子的束缚成为导电电子所需的能量最小值。

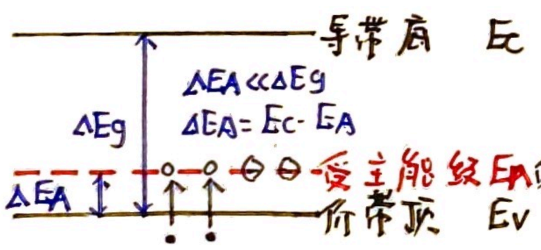
$\Delta E_D = E_c - E_D$

n 型半导体：依靠电子导电的半导体

受主杂质、受主能级和 p 型半导体

当向硅中掺杂Ⅲ族元素硼原子 B（替位式），3个价电子和周围的4个硅原子形成共价键从旁边夺走一个电子，并形成了负电中心 B^- 和空位，空位被束缚在负电中心周围，但是束缚力很弱。

杂质电离，空穴脱离杂质原子中心束缚成为导电空穴的过程。



受主杂质：Ⅲ族原子在硅和锗中接受电子，产生导电空穴。

受主能级：受主杂质在禁带中产生能级 E_A。

受主电离能：电子脱离杂质原子的束缚成为导电电子所需的最小能量

$\Delta E_A = E_A - E_v$

p 型半导体：依靠空穴导电的半导体

▷浅能级杂质电离能的计算（类氢模型）

以掺入硅中的磷原子为例，磷原子比周围的硅原子多带一个电子电荷的正电荷中心和一个束缚着的价电子，相当于硅原子上附加了一个"氢原子"，所以可用氢原子模型估计数值.

$$\Delta E_D(\text{施主}) = \frac{m_n^* q^4}{8\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2 h^2} = \frac{m_n^*}{m_0} \cdot \frac{\Delta E}{\varepsilon_r^2}$$

$$\Delta E_A(\text{受主}) = \frac{m_p^* q^4}{8\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2 h^2} = \frac{m_p^*}{m_0} \cdot \frac{\Delta E}{\varepsilon_r^2}$$

其中，m^* 为有效质量，m_0 为电子的惯性质量，ΔE 为氢原子基态的电离能.

氢原子中电子能量为：

$$E_n = -\frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$ 且 $n = 1, 2, 3 \cdots$ 是主量子数.

氢原子基态电离能为：

$$\Delta E = E_{\infty(\text{无穷远处})} - E_1 = \frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 13.6(eV)$$

计算杂质电离能时的修正：

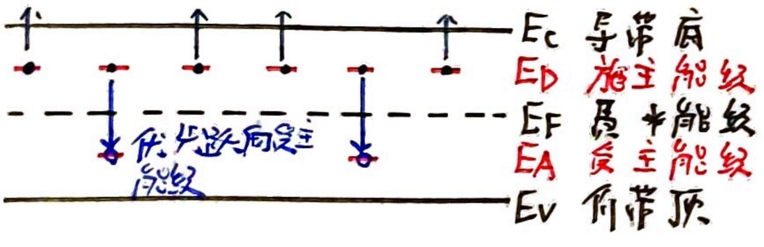
与氢原子中的电子不同，半导体中电子在周期性势场中运动，所以电子的惯性质量用有效质量代替

在半导体中，由于介质被极化，使得电荷之间的库仑力减弱为它们在真空库仑作用的 $\frac{1}{\varepsilon_r}$ 倍，ε_r 为半导体的相对介电常数，真空介电常数用晶体的介电常数代替.

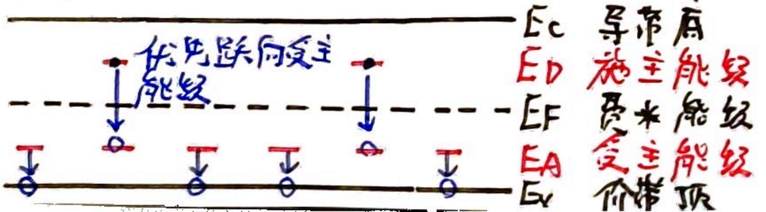
▷杂质补偿作用

加入两种杂质，分别引入两种杂质能级

当 $N_D > N_A$ 施主杂质的电子首先跃迁到受主能级，剩余的导向导带跃迁



当 $N_A > N_D$ 受主杂质的空穴优先接受施主能级的电子，剩余的向价带释放空穴



物门

▷ 有效掺杂浓度

虽然掺入的杂质多，但是提供的导电电子和空穴少，在杂质全部电离，且忽略本征激发的条件下，载流子浓度计算：

$N_D > N_A$：　$n = N_D - N_A$ 为有效载流子浓度，是施主主导，n型；

$N_A > N_D$：　$n = N_A - N_D$ 为有效载流子浓度，是受主主导，P型。

当有 $N_D \gg N_A$ 时，$n \approx N_D$，同理 $N_A \gg N_D$ 时，$n \approx N_A$。

低载流子浓度不一定是高纯硅（高度补偿半导体）

当 $N_A \approx N_D$ 时，由于施主能级电子刚好填满受主能级空穴，几乎不向导带和价带提供电子和空穴，这种情况称为杂质的高度补偿。

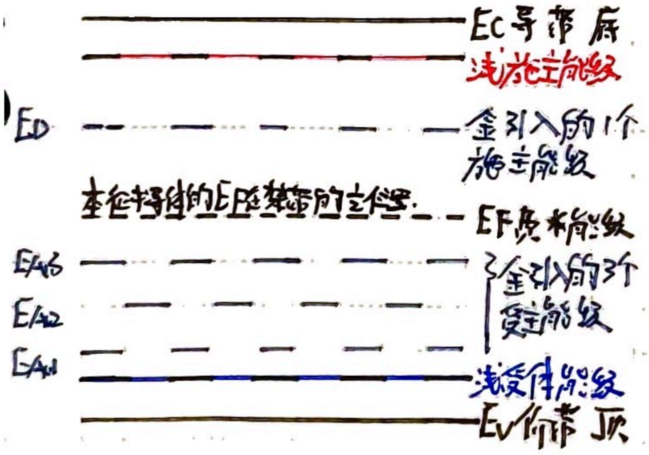
高度补偿的半导体材料的载流子浓度非常接近高纯半导体，但是实际晶格包含了大量的电离了的杂质原子，一般不能用来制造器件。虽然载流子的浓度小，但质量差，不是纯的半导体。

▷ 深能级杂质

Ⅲ、Ⅴ族杂质在Si、Ge禁带中产生浅能级，其他各族元素掺入也会产生能级，非Ⅲ、Ⅴ族在Si中产生能级的特点：

施主能级距离导带底较远，受主能级距离价带顶较远，这种能级称之为深能级，相应的杂质称为深能级杂质。

约定：禁带中线（EF）以上标明的是离开导带底的能量；
　　　禁带中线（EF）以下标明的是离开价带顶的能量。



深能级杂质的多次电离

深能级杂质能多次电离，每次电离相应有一个能级，所以这种杂质往往在禁带引入多个能级。

同一杂质既可引入施主能级，又可引入受主能级。引入的多个能级与杂质原子电子壳结构、杂质原子的大小、杂质在半导体晶格中的位置等因素有关。

相对浅能级而言，深能级对载流子的贡献较小，但是对非平衡载流子的复合作用影响很强。例如：金是一种典型的复合中心，在制造高速开关时，可掺入金提高速度。

缺陷与缺陷能级

实际半导体晶体中，晶格并非完整无缺，存在各种形式的缺陷。这些缺陷破坏了晶格原子的周期性排列，会在禁带中引入附加的缺陷能级，对半导体的电学性质产生深远影响。

▷缺陷的分类

根据缺陷的几何维度，可将半导体中的缺陷分为以下三类：

缺陷类型	具体形式	主要特征
点缺陷	空位、间隙原子、替位原子	零维缺陷，局限于单个原子的位置.
线缺陷	位错（刃位错、螺位错）	沿某一方向延伸的晶格错排
面缺陷	层错、晶界、表面	二维延伸的堆垛序列错误

▷点缺陷

1. 元素半导体（Si、Ge）中的点缺陷

形成机制：在一定温度下，晶格中的原子在平衡位置附近振动，部分原子获得足够能量后挤入晶格间隙，形成间隙原子，或移动到晶体表面或晶界，原来的位置变成空位。

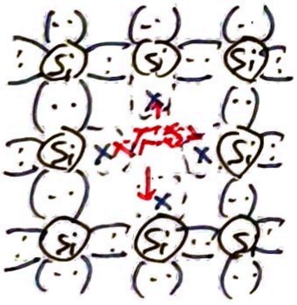
A. 弗仑克尔缺陷（Frenkel Defect）
间隙原子和空位成对出现，总数守恒；
原子仅移动至邻近间隙位置，离原位不远；
常见于离子晶体，元素半导体中也存在。

B. 肖特基缺陷（Schottky Defect）
只有空位，无对应的间隙原子（原子迁移到晶体表面或晶界）；
元素半导体（Si/Ge）中，原子进入间隙需要较高能量→空位是常见的点缺陷

热平衡缺陷	空位和间隙原子不断产生和复合，最终达到热平衡。这类由热激发产生的缺陷称为：热缺陷（Thermol Defects）

C. 空位与间隙原子的电学作用

空穴（受主作用 Acceptor）

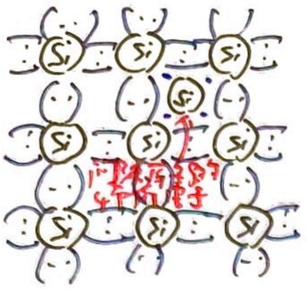


空穴最近邻有4个原子，每个原子各有一个未成对电子，形成不饱和键（不饱和共价键）。

倾向于接受电子，是起受主作用。

物门

间隙原子（施主作用 Donor）



间隙原子周围有4个可以失去的价电子，这些价电子相对多余，倾向于给出电子。

倾向于给出电子，是起施主作用。

2. Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体中的点缺陷

化合物半导体（如GaAs）的点缺陷比元素半导体更多更复杂：

A. 热缺陷（与元素半导体相似）
由热激发产生的空位和间隙原子。

B. 成分偏离引起的点缺陷
化合物半导体成分不一定严格按照化学计量比，偏离时会形点缺陷；
例如：GaAs中Ga偏多 → 形成As空位（V_{As}）
GaAs中As偏多 → 形成Ga空位（V_{Ga}）
实验测得，V_{As} 和 V_{Ga} 都表为受主作用
工程上，通过控制成分偏离可以调控半导体的导电类型。

C. 替位原子
以二元化合物AB（如GaAs，$A = Ga^{+3}$，$B = As^{-3}$）为例：
① A取代B（记作 A_B）：此时 Ga^{+3} 取代了 As^{-3} 的位置，价电子变少，倾向接受电子，起受主作用。
② B取代A（记作 B_A）：此时 As^{-3} 取代了 Ga^{+3} 的位置，价电子变多，倾向给出电子，起施主作用。

D 线缺陷（位错）

位错是晶体沿某一方向发生错排而形成的线形缺陷，常见的类型有刃位错和螺位错。

A. 电学影响
位错线附近存在不成对电子，形成不饱和共价键。

不饱和共价键可接受电子 → 负电中心 → 受主作用（一半受主）
不饱和共价键可失去电子 → 正电中心 → 施主作用（一半施主）

位错对半导体材料和器件性能影响显著，是器件失效的重要原因之一。

B. 晶格畸变与禁带宽度变化
位错引起的晶格畸变使晶体局部区域发生形变，导致禁宽度 Eg 发生变化：

晶格伸张区 → Eg减小 → 原子间距增大，相互作用变弱
晶格压缩区 → Eg增大 → 原子间距减小，相互作用变强

物门

形变势常数	体积变化引起导带底Ec和价带顶Ev的移动，可以用形变势常数(Deformation Potential Constant)来定量描述晶格畸变与禁带宽度变化的关系

缺陷能级

无论是点缺陷还是线缺陷，都会在晶格中产生附加势场，破坏原有晶格的周期性势场。这种附加势场可以将电子或空穴束缚在缺陷周围，形成局域化电子态，从而在禁带中引入缺陷能级。

能级类型	位置	作用
受主能级	靠近价带顶Ev，禁带下方	接受导带电子，提供空穴载流子
施主能级	靠近导带底Ec，禁带上方	释放电子至导带，提供电子载流子
深能级	位于禁带中央附近	复合中心，降低少数载流子寿命

半导体中载流子的统计分布

实际半导体中，载流子的产生和复合是同时进行的，在一定温度下，这两个相反的过程将建立成动态平衡关系，即热平衡状态。这种处于热平衡状态的导电电子和空穴，称为热平衡载流子。

实践表明，半导体的导电性随温度而强烈变化，反应了热平衡载流子浓度的强烈变化。

D 状态密度

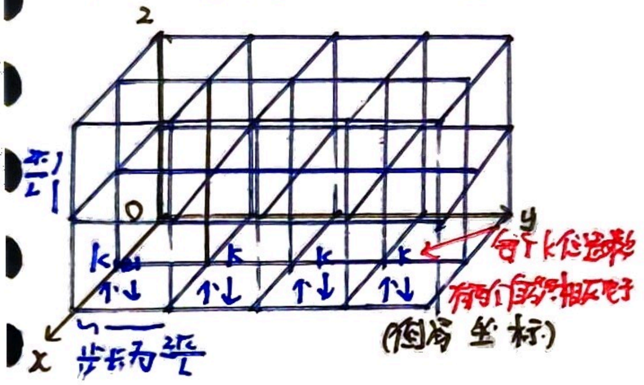
定义能量状态密度为，能带中，能量 E 附近单位能量间隔内的量子态数，且记作 $g(E)$。

能量状态密度，描述了量子态如何按能量分布，即在该 E 下，可以容纳多少的量子态。

一、状态密度的求解

1. k空间量子状态分布

根据量子力学的边界周期性条件，晶体中电子的波矢 k 不能连续取值，是处于分立状态的。对于体积为 $V=L^3$ 的立方晶体来说：



在 k 空间中波矢分量为

$k_x = n_x \frac{2\pi}{L}$，$k_y = n_y \frac{2\pi}{L}$，$k_z = n_z \frac{2\pi}{L}$，n_x, n_y, n_z 为整数。

因此每个量子态的占据 k 空间体积为

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$$

考虑泡利不相容原理，每个允许的 k 状态可容纳 2 个自旋相反的电子。因此，k 空间内单位体积内的量子态数：

$$\frac{2}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V}{4\pi^3}$$

因此，k 空间中的量子态是均匀分布的

2. 从 k 空间向能量 E 空间的转换

为了求 $g(E)$，我们需要计算能量在 E 到 E+dE 之间的量子态数 dZ。

在 k 空间中，能量为 E 到 E+dE 的等能量面之间构成一个球壳，若导带底位于 k=0 且等能面为球面。则：

球壳在 k 空间中的体积为：

$$d\Omega_k = 4\pi k^2 dk$$

内侧表面积为 $4\pi k^2$，由于dk很小

$$dV(x) = A(x)dx$$

对应的量子态总数为：

$$dZ = \frac{V}{(4\pi^3)} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

3. 结合能带关系求解

对于导带底附近的电子，其能量与波矢的关系为有效质量的近似：

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$$

从而解出 k 与 dk 的值：

$$k = \frac{\sqrt{2m_n^*(E-E_c)}}{\hbar}，且\ dE = \frac{\hbar^2 k}{m_n^*}dk \Longrightarrow dk = \frac{m_n^*}{\hbar^2 k}dE$$

将 k 和 dk 代入 dZ 的表达式，并将 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 代入，即可得到单位体积、单位能量间隔的状态密度 $g_c(E)$：

$$g_c(E) = \frac{1}{V}\frac{dZ}{dE}$$

二、状态密度的结果

1. 导带底附近状态密度

情形一：能带极值在 k=0，等能面为球面，如 GaAs：

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E-E_c}\ ,\ E > E_c$$

情形二：能带极值在 $k=k_0\neq0$，等能面为旋转椭球面，如 Si、Ge：
此时引入，电子状态密度有效质量 m_{dn}，替代上式中的 m_n^*，即

$$m_{dn} = s^{\frac{2}{3}}(m_t^2 m_l)^{\frac{1}{3}}$$

其中，s 为导带底等价极值点数，m_t、m_l 分别为横向和纵向有效质量.

2. 价带顶附近状态密度

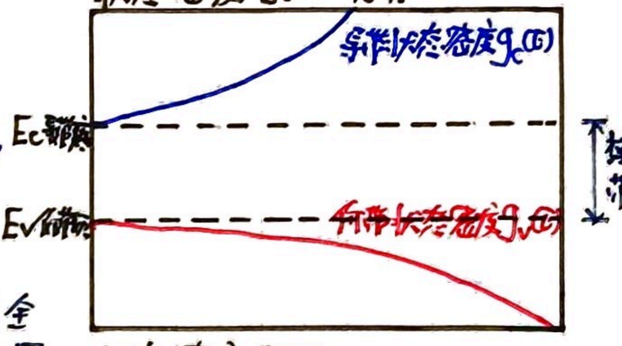
由于价带顶存在重空穴带和轻空穴带的简并，需要将两者的状态密度相加.
引入空穴状态密度有效质量 m_{dp}：

$$m_{dp} = \left[(m_{ph})^{\frac{3}{2}} + (m_{pl})^{\frac{3}{2}}\right]^{\frac{2}{3}}$$

价带顶的状态密度表示为：

$$g_v(E) = \frac{4\pi(2m_{dp}^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E_v-E}\qquad E < E_v$$

状态密度 g(E) 分布



状态密度 g(E)

[i] 状态密度 g(E) 与 $\sqrt{E-E_c}$（导带）或者 $\sqrt{E_v-E}$（价带）成正比，曲线并不完全对称，因为导带和价带的有效质量不同

▷ 费米能级和载流子的统计分布

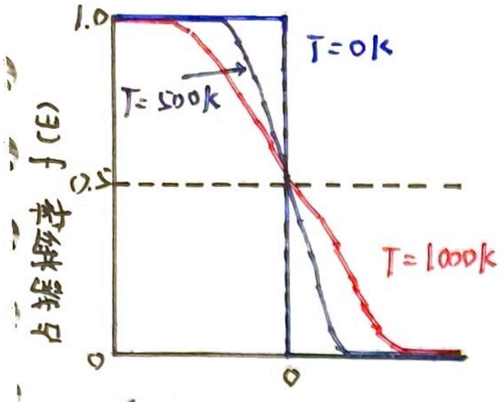
1. 费米－狄拉克分布函数

热平衡状态下，服从泡利不相容原理的电子在各个能量状态上的统计分布的概率由费米－狄拉克函数决定：

$$f(E) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_0T}\right)}$$

表示能量为 E 的量子态被电子占据的概率.

物门



能量 $E-E_F$
[当 $E-E_F=0$ 时，粒子在费米能级的位置]

费米能级 E_F 的物理意义与性质：

①在热力学上，E_F 是系统的化学势，代表恒温恒压条件下增加一个电子引起的吉布斯自由能变化。

②当系统热平衡时，整个半导体只有一个统一的 E_F

③ E_F 标志着电子填充能级的水平，当 $E=E_F$ 时，有 $f(E_F)=\frac{1}{2}$

④绝对零度（T=0K）时，f(E) 是一个阶跃函数，即：
$E<E_F$ 时，态被电子完全填满；
$E>E_F$ 时，态完全空着。

⑤当温度升高时，分布在 E_F 附近约 $\pm 2k_0T$ 的范围内从 1 平滑过渡到 0。

2. 费米分布向玻尔兹曼分布的过渡

当能级能量远高于费米能级，即 $E-E_F \gg k_0T$ 时，分布函数分母中的指数项远大于 1，则分母中的 1 可以忽略不计：

$$f(E)=\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_0T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_0T}\right)$$

这称为玻尔兹曼分布，适用此近似的半导体称为非简并半导体（即费米能级位于禁带中，且距离导带底和价带顶均大于 $2k_0T \sim 3k_0T$）。

空穴占据概率

价带中某能级被空穴占据的概率等于该能级未被电子占据的概率：

$$f_p(E)=1-f(E)=\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E_F-E}{k_0T}\right)}$$

当 $E_F-E \gg k_0T$ 时，同样可以简化为空穴的玻尔兹曼分布，即有：

$$f_p(E)\approx \exp\left(-\frac{E_F-E}{k_0T}\right)$$

	费米分布	玻尔兹曼分布
理论分布	量子理论	经典理论
泡利原理	需要满足	不需要满足
适用条件	简并半导体	非简并半导体
电子概率	$f(E)=\frac{1}{1+e^{\frac{E-E_F}{k_0T}}}$	$f(E)=e^{-\frac{E-E_F}{k_0T}}$ $E-E_F \gg 1$
空穴概率	$1-f(E)=\frac{1}{1+e^{\frac{E_F-E}{k_0T}}}$	$1-f(E)=e^{-\frac{E_F-E}{k_0T}}$ $E_F-E \gg 1$

3. 非简并半导体载流子浓度

费米能级 E_F 在禁带中，且距导带底和价带顶的距离远大于 k_0T。

导带电子浓度 n_0
电子浓度等于状态密度与占据概率的乘积在整个导带上的积分：

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E)\, dE$$

，考虑 $g_c(E)dE$ 表示 E 时的总状态数，相乘相合

代入 $g_c(E)$ 和玻尔兹曼近似的 $f(E)$ 有：

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_{dn}^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E-E_c}\, e^{-\frac{E-E_F}{k_0T}}\, dE$$

提取常数，并令 $x=\frac{E-E_c}{k_0T}$，则 $dE = k_0T dx$：

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_{dn}^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_c-E_F}{k_0T}} \int_0^{\infty} \sqrt{x}\, e^{-x} dx$$

利用伽马函数积分 $\int_0^{\infty}\sqrt{x}\,e^{-x}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$，得到最终结果：

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c-E_F}{k_0T}}$$

其中 $N_c = 2\left(\frac{2\pi m_{dn}^* k_0T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$，称为导带有效状态密度。

价带空穴浓度 p_0
同理，积分 $p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) f_v(E)\, dE$，可得：

$$p_0 = N_v e^{-\frac{E_F-E_V}{k_0T}}$$

其中 $N_v = 2\left(\frac{2\pi m_{dp}^* k_0T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$，称为价带有效状态密度。

都是温度的函数，随温度上升而变大

载流子浓度乘积（质量作用定律）
将 n_0 与 p_0 相乘：

$$n_0p_0 = N_cN_v e^{-\frac{E_c-E_V}{k_0T}} = N_cN_v e^{-\frac{E_g}{k_0T}} = n_i^2$$

半导体的带隙（由半导体的 I-V 曲线可得）

本征载流子浓度与温度有关。

此乘积只与温度和材料的禁带宽度有关，与费米能级无关，与杂质浓度无关
适用于一切热平衡非简并半导体（包括本征和掺杂情况）。

D 本征半导体的载流子浓度

本征半导体依靠本征激发（价带电子跃迁至导带）产生载流子，电子和空穴成对产生：

$$n_0 = p_0 = n_i$$（本征半导体的热平衡条件）

一、本征费米能级的推导

将非简并载流子浓度代入 $n_0=p_0$，有：

$$N_c e^{-\frac{E_c-E_i}{k_0T}} = N_v e^{-\frac{E_i-E_V}{k_0T}}$$

注：将本征情况下的费米能级记作 E_i。
两边取自然对数并重新排列，解出 E_i：

$$\frac{2E_i}{k_0T} = \frac{E_c+E_V}{k_0T} + \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

$$E_i = \frac{E_c+E_V}{2} + \frac{1}{2}k_0T\ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

代入 N_c 和 N_v 的表达式：

$$E_i = \frac{E_c+E_v}{2} + \frac{3}{4}k_0T\ln\left(\frac{m_{dp}^*}{m_{dn}^*}\right)$$

本征费米能级 E_i 位于禁带中线附近（偏差 < 1.5k_0T）；若 $m_{dp}^* = m_{dn}^*$，电子和空穴有效质量相等，则 E_i 在禁带中央。

特别地 GaAs 的 $\frac{m_{dp}^*}{m_{dn}^*} \approx 7.0$

物门

二、本征载流子浓度

因为本征半导体中，$n_0 = p_0 = n_i$，又 $n_0 p_0 = n_i^2$ 普便成立于非简并半导体，故本征载流子浓度为：

$$n_i = \sqrt{N_c N_v}\, e^{-\frac{E_g}{2k_0T}}$$

将其展开并提取温度相关项：

$$n_i = 2\left(\frac{2\pi k_0}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(m_{dp}^* m_{dn}^*\right)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_0T}}$$

可见，温度越高、Eg越小，则本征载流子浓度越大，指数项对 n_i 的影响占据主导地位。

即：温度升高（T越大）→ n_i 增大（半导体电阻随温度升高而下降）
禁带越宽（Eg越大）→ n_i 减小

三、半导体的纯度和工作温度限制

1. 纯度概念

当 杂质浓度 < 本征半导体的本征载流子浓度 → 呈本征半导体特性
杂质浓度 > 本征半导体的本征载流子浓度 → 呈杂质半导体特性

本征半导体对纯度要求极高：Si需要12个9即12N（99.9999999999%）的纯度，才能在常温下呈本征特性。

2. 最高工作温度

温度升高时，本征载流子浓度 n_i 不断增大，当 n_i 超过掺杂浓度时，本征激发占主导，半导体器件特性失控。

工程判断：$n_i(T) < \frac{N_D}{10}$ 时，半导体器件可以正常工作。

材料	极限温度（$N_D = 5\times10^{15}/cm^3$）
Ge	约370 k（96.85 ℃）
Si	约520 k（246.85 ℃）
GaAs	约720 k（适合大功率器件，例如闪光电路等）

相同掺杂下，禁带越宽的半导体材料工作温度上限越高；相同材料中，掺杂越重，极限温度越高。

▷ 杂质半导体的载流子浓度

杂质能级与能带中的状态不同，能带中每个能级可容纳自旋相反的两个电子，而施主能级只能容纳一个任意自旋方向的电子（或空位），这使得杂质能级的统计分布函数必须考虑自旋简并度（因子为 $\frac{1}{2}$）

一、杂质能级上的载流子
与能带中能级的重要区别：
能带中能级：可容纳两个自旋相反的电子。
杂质能级：只能容纳一个任意自旋的电子或空着，概率公式要修正。

施主能级被电子占据的概率为：

$$f_D = \frac{1}{1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{k_0T}}}$$

受主能级被空穴占据的概率为：

$$f_A = \frac{1}{1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_F-E_A}{k_0T}}}$$

(i) 对于N型半导体，有电子进入了高能的导带底，所以E_F相比于E_i更高．

对于P型半导体，相当于把电子从价带取走，从形成负电中心，类似"水位下降"所以E_F相比E_i更低．

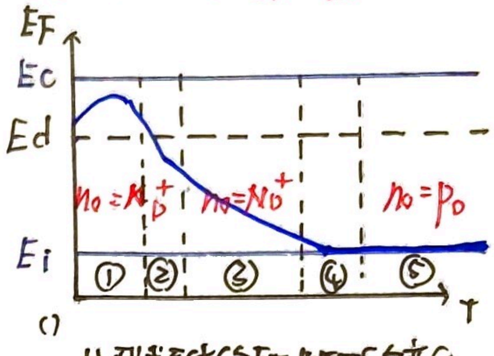
注意分母中的2因子，这正是与标准费米分布的不同之处．即 $g_D = g_A = 2$．

因此，电离施主浓度（即失去电子的施主浓度）：

$$N_D^+ = N_D(1-f_D) = \frac{N_D}{1+2e^{\frac{E_F-E_D}{k_0T}}}$$

同理，电离受主浓度（即得到电子的受主浓度）：

$$N_A^- = N_A(1-f_A) = \frac{N_A}{1+2e^{\frac{E_A-E_F}{k_0T}}}$$



N型半导体的E_F随T的变化

注意施主能级中多余电子浓度 $n_D = N_D f_D$，受主能级中空穴浓度 $n_A = N_A f_A$．

二、N型半导体（只含施主杂质）的载流子浓度

考虑只含有施主杂质（浓度为N_D）的N型半导体．由电中性条件有：

$$n_0 = N_D^+ + p_0$$

即系统的负电荷总量等于正电荷总量（导带电子 = 电离施主 + 价带空穴）

1. 五个温度区间

当$E_F = E_D$时，此时有约$\frac{1}{3}$的杂质电离而$\frac{2}{3}$没有电离．$[e^{\frac{E_F-E_D}{k_0T}} = 1]$

随温度从低到高，半导体经历以下阶段：

区间	特征	E_F位置
①低温弱电离区	杂质部分电离，$n_0 \ll N_D$	在E_D与E_c之间，且靠近两者中点
②中间电离区	杂质逐步电离	在E_D与E_c之间，当$E_F=E_D$时杂质有$\frac{1}{3}$电离．
③饱和电离区（强电离区）	杂质全部电离，$n_0 = N_D$	在E_i与E_c之间．
④过渡区	本征激发开始发挥作用	向E_i靠近
⑤强本征激发区	$n_i \gg N_D$，$n_0 \approx p_0 \approx n_i$	接近E_i

随着温度升高，杂质半导体的费米能级E_F，不断靠近本征费米能级E_i．

2. 各区重要公式

①低温弱电离区（$n_0 \ll N_D$）：

温度很低时，本征激发可忽略（$p_0 \approx 0$），且大部分施主未电离（$n_0 \ll N_D$）．
此时电中性条件为 $n_0 \approx N_D^+$．代入非简并 n_0 公式（假设$E_F > E_D$，分母指数占)

$$N_c e^{-\frac{E_c-E_F}{k_0T}} \approx \frac{N_D}{2e^{\frac{E_F-E_D}{k_0T}}}$$

从而，得到E_F：

$$E_F = \frac{E_c+E_D}{2} + \frac{1}{2}k_0T\ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$$

物门

于是，将Er代回导带电子浓度n_0表达式：

$$n_0 = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}}\, e^{-\frac{\Delta E_D}{2k_0T}}$$

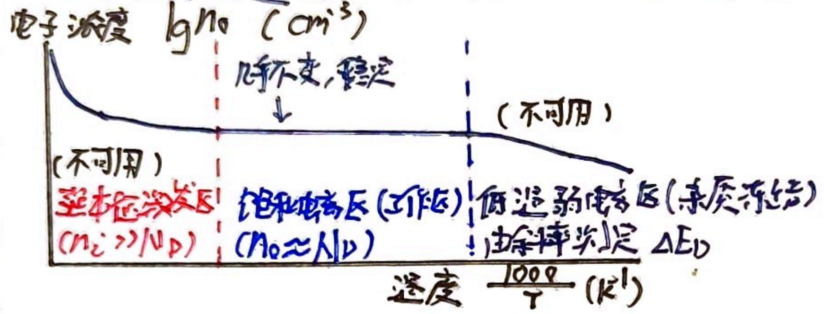
其中 $\Delta E_D = E_c - E_D$ 为施主电离能，从 $\ln n_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，斜率为 $-\frac{\Delta E_D}{2k_0}$，可以由此确定杂质电离能.

②饱和电离区（$n_0 = N_D$，最重要的工作区间）：
温度继续升高，施主杂质几乎全部电离，但此时本征激发仍然微弱（p_0仍可忽略），此时 $N_D^+ \approx N_D$，且 $n_D \approx N_D$. 将 $n_0 \approx N_D$ 代入 n_0 的公式可求得费米能级：

$$N_D = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_0T}} \Longrightarrow E_F = E_c - k_0T\ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$$

这是半导体器件最主要的工作温区. 掺杂浓度 N_D 越大，E_F越靠近导带底E_c.
此时有：$n_0 = N_D$，$p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}$（$n_0 p_0 = n_i^2$）

③强本征激发区（$n_i \gg N_D$）：
温度非常高时，本征激发的电子浓度远远超过施主浓度（$n_i \gg N_D$），此时的电中性条件退化为 $n_0 \approx p_0 \approx n_i$. 半导体呈现本征特性，费米能趋于$E_i$.



载流子浓度随温度关系

可见在饱和电离区，半导体器件性质稳定，可以稳定工作.

三、P型半导体（只含受主杂质）的载流子浓度

考虑只含有受主杂质（浓度为N_A）的P型半导体. 由电中性条件有：

$$p_0 = N_A^- + n_0$$

价带空穴 = 电离受主 + 导带电子

P型半导体在各温度区间完全对称于N型半导体，给出在饱和电离区公式：

$$p_0 = N_A, \quad n_0 = \frac{n_i^2}{N_A}$$

$$E_F = E_v + k_0T\ln\frac{N_v}{N_A}$$

同样地，掺杂浓度N_A越大，E_F越靠近价带顶E_v.

▷ 一般情况下的载流子统计分布（补偿半导体）

实际的半导体单晶中往往同时存在施主和受主杂质，此时会发生补偿效应，即，施主提供的电子优先落入受主的空能级中抵消.

一、普适的电中性条件

在一般情况下，满足：（受主会"抵消"施主提供的电子）

$$n_0 + N_A^- = p_0 + N_D^+$$

导带电子 + 电离受主 = 价带空穴 + 电离施主.

二. 补偿n型半导体（$N_D > N_A$）

在饱和电离区，假设所有杂质全部电离，即 $N_D^+ = N_D$，且 $N_A^- = N_A$；则此时电中性条件变为：

$$n_0 + N_A = p_0 + N_D \Rightarrow n_0 - p_0 = N_D - N_A$$

由质量作用定律 $p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}$，代入上式，得到一元二次方程：

$$n_0 - \frac{n_i^2}{n_0} = N_D - N_A \Rightarrow n_0^2 - (N_D - N_A)n_0 - n_i^2 = 0$$

取正值根，有：

$$n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

补偿效应使得有效掺杂浓度变为 $N_D - N_A$。而在正常工作温度下，处于饱合的饱和电离区未进入本征区，满足 $(N_D - N_A) \gg n_i$，可以近似：

$$n_0 \approx N_D - N_A, \quad p_0 \approx \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$$

补偿使有效载流子浓度减少到 $N_D - N_A$，导电性下降。

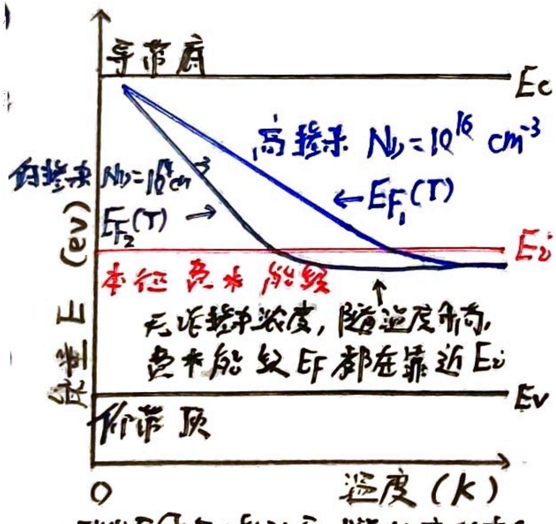
三. 补偿p型半导体（$N_A > N_D$）

对于补偿p型半导体，于饱和电离区，由 $N_A > N_D$，同理可得：

$$p_0 \approx N_A - N_D, \quad n_0 \approx \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$$

四. 费米能级与杂质浓度/温度的关系规律

此外，费米能级还反应了半导体的类型，可分为 ①强p型 ②弱p型 ③本征半导体，④弱n型 ⑤强n型。



n型半导体费米能级EF随温度的变化

变化条件	EF变化方向
受主浓度 N_A 升高（p型半导体）	EF靠近Ev（价带顶）
施主浓度 N_D 升高（n型半导体）	EF靠近Ec（导带底）
温度升高（任何杂质类型）	EF向本征费米能级Ei靠近
低掺杂	更低温度就进入本征区
高掺杂	更高温度才进入本征区

本征激发始终存在，但在不同区间其贡献不同，当且仅当绝对零度时，没有本征激发。

五. 少数载流子

在处于外加电场或温度梯度下时，少数载流子决定了许多关键的器件的物理过程（如反向漏电）：

n型半导体中少数载流子为空穴：$p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}$；

p型半导体中少数载流子为电子：$n_0 = \frac{n_i^2}{N_A}$。

少数载流子浓度对温度极为敏感（随 $n_i^2 \propto e^{-\frac{E_g}{kT}}$ 变化），这是很多器件会高温失效的根源。

D简并半导体[*]　（属于能带工程）

当掺杂浓度很高（通常 $> 10^{19}\ cm^{-3}$），费米能级进入导带（n型）或价带（p型）此时：

① 电子/空穴浓度极高，泡利不相容原理不可忽略；
② 费米分布不能简化为玻尔兹曼分布；
③ 必须使用完整的费米分布函数（费米积分）。

一、简并n型半导体的载流子浓度

此时，$E_C - E_F < 0$，不再满足 $E_C - E_F \gg k_0T$ 的条件，玻尔兹曼近似失效，须使用完整的费米-狄拉克分布进行计算，这类半导体称为简并半导体。

回到最基础的积分函数：

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} g_C(E)\, f(E)\, dE$$

代入 $g_C(E)$ 和未近似的 $f(E)$：

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi(2m_{dn}^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E-E_C}\,\frac{1}{1+e^{\frac{E-E_F}{k_0T}}}\,dE$$

提取常数，并做变量代换，令积分变量 $x = \frac{E-E_C}{k_0T}$，并定义参数 $\xi = \frac{E_F-E_C}{k_0T}$

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_{dn}^* k_0T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\int_0^{\infty}\frac{x^{\frac{1}{2}}}{1+e^{x-\xi}}\,dx$$

前面的系数恰好是 $N_C \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}$，后面部分定义为费米-狄拉克积分 $F_{\frac{1}{2}}(\xi)$：

$$n_0 = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{\frac{1}{2}}(\xi)$$

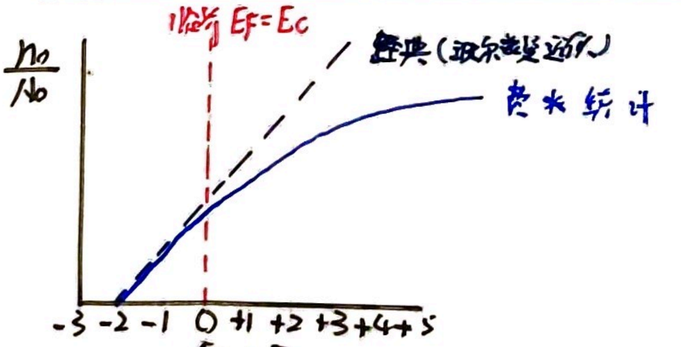
其中费米积分 $F_{\frac{1}{2}}(\xi) = \int_0^{\infty}\frac{\sqrt{x}}{1+e^{x-\xi}}\,dx$ 无法解析求解，需要通过数值计算或查表获得。

当非简并时，$\xi \ll -2$，$F_{\frac{1}{2}}(\xi) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}e^{\xi}$，公式退化回 $n_0 = N_C e^{\xi}$

二、n型半导体的简并化条件

以 $\xi = \frac{E_F - E_C}{k_0T}$ 来划分简并度：

简并程度	条件	说明
非简并	$\xi < -2$（即 $E_C - E_F > 2k_0T$）	可以用玻尔兹曼近似
弱简并	$-2 \le \xi < 0$（即 E_F 接近 E_C）	介于二者之间
强简并	$\xi \ge 0$（即 $E_F > E_C$）	必须用费米积分



$\xi = \frac{E_F - E_C}{k_0T}$

达到简并的临界掺杂浓度（以 $E_F = E_C$ 为界线）：

$$N_D^* = N_C \cdot F_{\frac{1}{2}}(0) = N_C \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \approx 0.44N_C$$

当杂质浓度大于该临界值时，半导体发生简并化。

三、简并半导体的特殊性质

与非简并半导体相比，简并半导体具有以下特殊表现：

①质量作用定律失效

$n_0p_0 \neq n_i^2$，由于载流子不再服从玻尔兹曼分布，乘积n_0p_0变得非常复杂.

②杂质电离不完全

费米能级进入能带后，高于（低于）杂质能级的位置充满了载流子，大量杂质能级仍被电子（空穴）占据，使得即便在室温下，杂质也无法100%电离.

③禁带变窄效应（重要：能带工程）

高掺杂导致杂质离子产生强大的局部电场，库仑排斥和交换作用使得电子的波函数交叠，导带底向下延伸，价带顶向上延伸，宏观上表现为光学禁带宽度E_g的减小.

物门

半导体中载流子的输运现象

▷ 载流子的漂移运动和迁移率

导体的欧姆定律

电流密度 J：通过垂直于电流方向单位面积的电流，单位为 A/cm^2.

欧姆定律微分式写作：

$$J = \sigma E = \frac{E}{\rho}$$

其中，ρ 为电阻率（$\Omega\cdot cm$），σ 为电导率（S/cm）.

漂移速度与迁移率

漂移运动：外加电场后，载流子受电场力作用沿电场方向（电子反向）作定向运动.

平均漂移速度 $\overline{v}_d$：定向运动的平均速度.

电流密度与漂移速度的关系：

$$J = nq\overline{v}_d$$

迁移率 μ（单位：$cm^2/V\cdot s$）：

$$\mu = \frac{\overline{v}_d}{E}$$

迁移率描述了单位场强下载流子的平均漂移速度，描述载流子在电场下的移动难易程度．迁移率越大，载流子越容易在电场中运动.

半导体的电导率与迁移率

半导体中，导带电子和价带空穴均参与导电．两者运动方向相反，但贡献的电流方向相同：

漂移电流密度：

$$J_n = nq\mu_n E \quad (\text{电子})$$

$$J_p = pq\mu_p E \quad (\text{空穴})$$

总电流密度为：

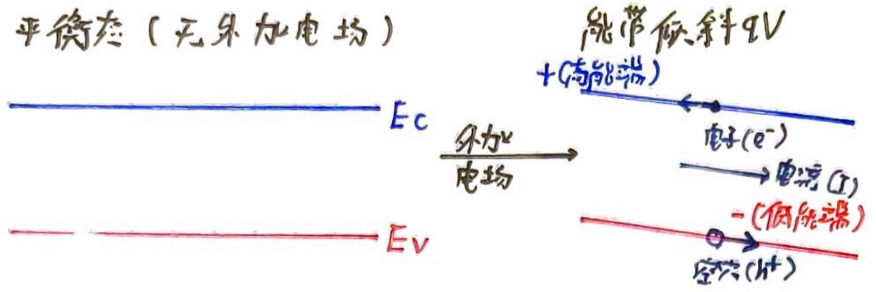
$$J = (nq\mu_n E + pq\mu_p E)$$

半导体电导率：

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p$$

物门

类型	主导载流子
n型半导体	电子（n大）
p型半导体	空穴（p大）
本征半导体	电子和空穴均参与



外加电场后能带的变化：平衡态能带水平；加电场后水平能带发生倾斜，且倾斜幅度等于 qV（V表示外加电压），电子向高能端运动，空穴向低能端运动，电流方向与空穴一致。

2）载流子的散射

散射的概念与欧姆定律的定性解释

问题：若电子只受电场加速，速度应无限加大，但电流在实际中是恒定的，说明电子在材料受到了阻碍。

散射：载流子在热运动中与晶格原子、电离杂质发生碰撞，导致速度大小和方向改变。

概念：

- 平均自由程 $\bar{l}$ ：连续两次散射之间的自由运动的平均路程
- 平均自由时间 τ ：连续两次散射之间的自由运动的平均时间

欧姆定律的定性解释：

- 无电场：载流子热运动无规则，宏观净电流为零
- 有电场：电场给载流子附加定向速度；散射使附加速度重新随机化，不能无限积累，从而形成恒定的平均漂移速度，宏观上就是恒定电流

主要散射机构

[1] 电离杂质散射

电离施主（正电荷）和电离受主（负电荷）产生库仑势场，局部破坏晶格周期性势场，使经过附近的载流子偏转（且轨迹为双曲线轨迹并且曲线的一个焦点即这个电离中心）。

电场杂质散射（库仑偏转）

电离杂质散射的散射几率 P_i：

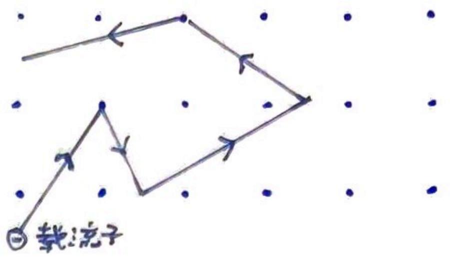
$$P_i \propto \frac{N_i}{T^{\frac{3}{2}}}$$

由此，N_i（杂质浓度）越高，散射越强；
T越高，载流子热速度越大，掠过杂质时偏转就越小，散射几率反而减小。

[2] 晶格振动散射（声子散射）

晶格振动分为两类（长波极限下）：

- 声学波：原胞内原子同向振动，频率低，代表质心运动。是硅、锗的主要散射机制。
- 光学波：原胞内原子反向振动，频率高，并且质心不动。是离子性半导体（如GaAs）中重要的散射机制。



晶格振动能量量子化为声子，散射等效为载流子与声子的碰撞（遵从准动量守恒和能量守恒）。

晶格振动散射的散射几率 P_A 与 P_o：

$P_A \propto T^{\frac{3}{2}}$，　P_o 与 T 正相关且与声学频率有关

由此，声学波散射几率 P_A 是温度的线性函数，随温度升高而升高；
　　　光学波散射几率 P_o 随温度升高而升高。

其他散射机制（机构）

散射类型	物理机制	起作用条件
等同能谷间散射	电子从一个极值跃迁到另一个（如：Si的6个等能谷）	温度较高
中性杂质散射	未电离杂质对周期势的微扰	低温、重掺杂
位错散射	位错线俘获电子形成负电中心；产生附加电场	晶体质量差
载流子间散射	载流子相互碰撞	强简并半导体

▷迁移率与杂质浓度和温度的关系

平均自由时间与散射几率的关系

设 t = 0 时，有 N_0 个电子开始运动，$N(t)$ 为 t 时刻未被散射的电子数，则：

$$\tau = \frac{1}{P} = \frac{1}{\sum P_i} \;;\; \tau = \frac{N_0}{N(t)}$$

即，平均自由时间 = 散射几率的倒数

迁移率与平均自由时间的关系

在 x 方向加电场，对电子进行统计平均，得到平均漂移速度：

$$\bar{v}_d = \frac{q\tau}{m^*}E$$

对比：$\bar{v}_d = \mu E$

因此，迁移率，写作：

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}$$

- 电子迁移率：$\mu_n = \frac{q\tau_n}{m_n^*}$
- 空穴迁移率：$\mu_p = \frac{q\tau_p}{m_p^*}$

因此，平均自由时间τ越大（散射越弱），m^*越小，迁移率越大.

⊙ 典型的 Si，Ge，GaAs，CsPbCl（或CsPbBr）半导体的迁移率范围或公式，注意量纲

电导有效质量（以Si为例）：Si导带有6个旋转椭球形等能面，横向有效质量 $m_t = 0.19 m_0$，纵向有效质量 $m_l = 0.98 m_0$，有效电导质量：

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t}\right) \Rightarrow m_c = 0.26 m_0$$

多种散射机构共存时的迁移率

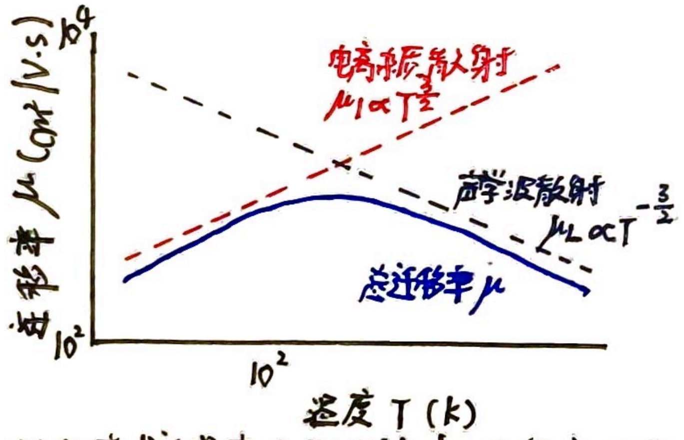
总散射几率，为各机构之和：

$$P = P_1 + P_2 + \cdots = \sum P_i$$

总迁移率（Matthiessen 规则）：

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \cdots\cdots$$

因此，迁移率由散射最强（τ最小）的机构所决定.



迁移率随温度及散射机构的变化规律
（迁移率由散射最强的机构决定）

各散射机构对迁移率的温度依赖性：

散射机构	μ与T间的关系.
声学波散射（温度上升，晶格散射不断加强）	$\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$ T升高，散射增强，μ减小
电离杂质散射（温度上升，热运动快，电离杂质对载流子的散射效果减弱）	$\mu \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_i}$ T升高，载流子速度加快，μ增大
光学波散射	低温不起作用，高温才显著

▷ 迁移率随温度变化的微观机制

不同掺杂浓度的半导体，随温度的变化，依赖于不同散射机构的独立散射叠加，故：

总迁移率由散射最强（τ最短）的机构主导.

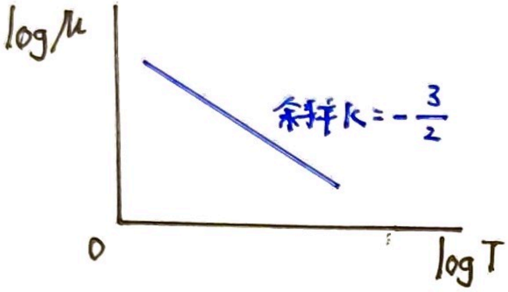
物几

低掺杂（ $N_i = 10^{13} \sim 10^{17}\ cm^{-3}$ ）

机制分析
此时，电离杂质浓度极低，电离杂质散射几乎可以忽略不计．全程由声学波散射所主导：

$$\mu \approx \mu_L \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

T变化	晶格振动	声子数量	载流子被散射	迁移率μ
T升高	振动加剧	声子数随T变大	碰撞更频繁，τ减短	单调下降
T降低	振动减弱	声子数随T变小	碰撞减少	升高



迁移率对数 log μ 对温度对数 log T 作图，为斜率 $-\frac{3}{2}$ 的直线．

这是低掺杂半导体的作图判据．

中等掺杂（ $N_i \sim 10^{18}\ cm^{-3}$ ）

机制分析
此时，电离杂质浓度已不可忽略，两种散射机构同时起作用：

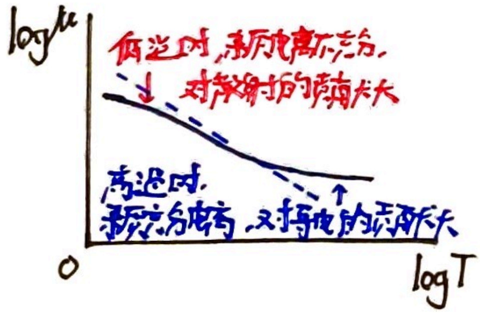
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} = AT^{\frac{3}{2}} + \frac{B \cdot N_i}{T^{\frac{3}{2}}}$$

其中，A、B 为与材料相关的常数．

声子散射与电离杂质散射，随温度的竞争关系演化

低温端：T小，电离散射不可忽略，使 μ_I 变小，表现为总迁移率 μ 无法像低掺杂一样升得较高．

高温端：T大，散射由声子散射贡献（主导），但此时电离加强，对载流子的贡献开始大于散射（补偿），表现为总迁移率平缓下降．



高温时，掺杂原子电离程度变大，对导电的贡献变大，相比之下杂质散射较弱，在一定程度上，抵消了声子散射所致的迁移率下降，使曲线更加平滑．

高度掺杂（ $N_i \sim 10^{19}\ cm^{-3}$ ）

机制分析
两种散射机制随温度的变化方向相反，随温度升高，各自的角色会发生互换
综合影响 log μ - log T．

分段详解

1.1 低温段：电离杂质散射主导

$$\frac{B\cdot N_i}{T^{\frac{3}{2}}} \gg AT^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \mu \approx \mu_I \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_i}$$

T升高时，杂质电离加大，对导电贡献加强，载流子热速度增大，快速掠过电离杂质中心，受库仑场偏转小，散射几率下降，μ增大。

迁移率μ，随T升高而增大

1.2 高温段：晶格散射主导

$$\mu \approx \mu_L \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

随着T继续升高，$\mu_L \propto T^{-\frac{3}{2}}$ 急剧下降，最终变得比μ_I更小，超过并压制了电离杂质对导电的贡献，晶格散射很强。

迁移率μ，随T升高而降低

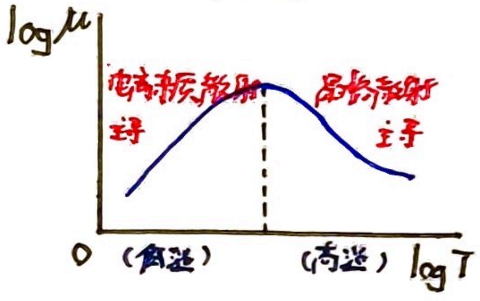
1.3 极大值的转折点

两种散射强度相当时，迁移率μ取极大值，令：

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\mu_L}+\frac{1}{\mu_I}\right)=0 \Rightarrow AT^{\frac{3}{2}}=\frac{BN_i}{T^{\frac{3}{2}}}$$

可得到极值温度：

$$T_{\mu max}=\left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot N_i^{\frac{1}{3}}$$



此时，掺杂越重，极值温度越高，峰值往右移。

三种情形的本质

掺杂程度	全温区主导散射	μ-T行为	说明
低掺杂	始终声学波	单调下降 $\propto T^{-\frac{3}{2}}$	声子数随温度单调增多，迁移率下降
中掺杂	声学波为主，杂质修正	下降但趋缓	杂质电离部分对冲晶格散射
高掺杂	低温杂质电离散射为主 高温晶格振动散射为主	先升后降，且有極大值	两种机制随T反向变化，发生了互换。

▷非平衡载流子的注入与复合

平衡载流子与非平衡载流子

热平衡态下，温度 T 一定时，平衡载流子浓度 n_0、p_0 确定，满足热平衡判据：

$$n_0 p_0 = n_i^2$$

对半导体施加外部作用（光照、电注入等）后，破坏热平衡，额外产生的载流子称为非平衡载流子（过剩载流子），用 Δn、Δp 表示：

$$n = n_0 + \Delta n \quad ; \quad p = p_0 + \Delta p$$

电中性条件要求 $\Delta n = \Delta p$（每产生一个电子必然同时产生一个空穴）.

非平衡载流子的产生和复合

产生率 G：单位时间单位体积中产生的载流子数；

复合率 R：单位时间单位体积中复合的载流子数；

稳态状态：此时，G = R，Δn、Δp 维持不变.

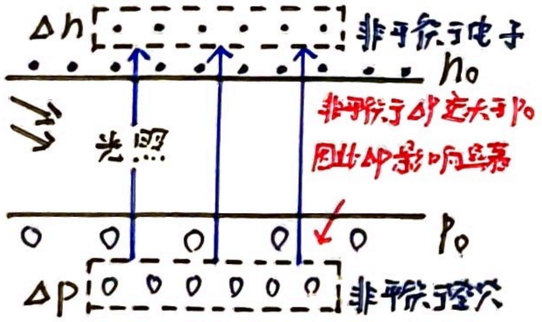
以光注入过程为例，当光子能量 $h\nu > E_g$ 时，价带电子跃迁至导带，从而产生电子空穴对，此时 Δn、Δp 增加，复合率升高，从而最终达到新稳态

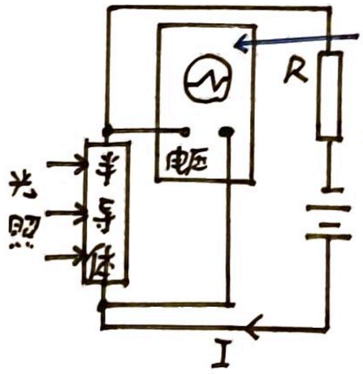
多子与少子中的非平衡载流子

类型	多数载流子	少数载流子
n 型	电子 n_0，Δn 为非平衡多子	空穴 p_0，Δp 为非平衡少子
p 型	空穴 p_0，Δp 为非平衡多子	电子 n_0，Δn 为非平衡少子

因为 $\Delta p \gg p_0$（少子对非平衡载流子极为敏感），而多子几乎不受影响，故非平衡少子对半导体特性起主导作用.

注入方式与检验





电压 $U = IR$，且 $R \propto \rho$

此时，反应了 $\rho = \frac{1}{\sigma}$

且有：$\Delta \rho = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0}$

$$= \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma \sigma_0}$$

光注入：$h\nu > E_g$ 的光照

电注入：pn 结（少数载流子注入）

光照后电导率增大（附加电导率 $\Delta\sigma = q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p)$），通过电流/电压变化检测.

因此当 σ 相比 σ_0 变化不大条件下，有：

$$\Delta \rho \approx \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$$

▷非平衡载流子的寿命

寿命的定义

撤销外部注入后，非平衡载流子不会立即消失，而是通过净复合逐渐衰减回平衡态，其平均生存时间称为非平衡载流子寿命 τ.

寿命的计算（以n型半导体少子 Δp 为例）

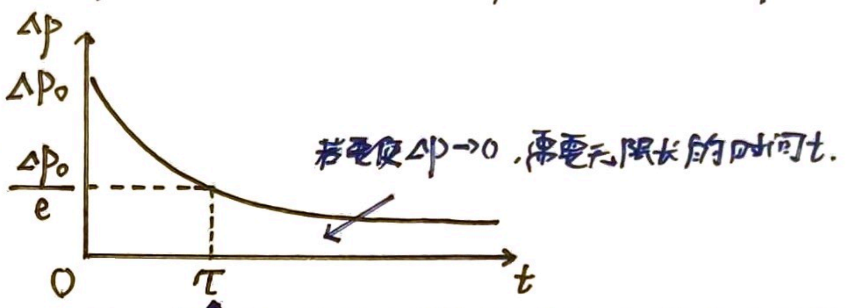
复合率R正比于非平衡载流子浓度：

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau}$$ （单位时间的载流子减少 = 非平衡载流子的复合率）

小注入下非平衡载流子寿命 τ 为常数，代入初始条件 $\Delta p(0)=\Delta p_0$，解得：

$$\Delta p(t) = \Delta p_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

当 $t=\tau$ 时，非平衡载流子浓度衰减至原来的 $\frac{1}{e}$，并且 τ 越小，复合越快.



因此，寿命 τ 指的是平均寿命，而不是指，非平衡载流子完全消失。

实际上，可证明：

非平衡载流子寿命 τ 就是所有少子的平均生存时间，即满足：

$$\int_0^{+\infty} t\cdot\frac{\Delta p(t)}{\Delta p_0} = \tau$$

寿命 τ 决定了非平衡载流子衰减的快慢，寿命 τ 越短，衰减得越快.

寿命的测量方法

光电导衰减法（直流/高频/微波）：监测撤销光照后电压衰减曲线，读取 $t=\tau$ 处.

光电磁法：利用光电磁（光磁电）效应，适合短寿命材料（如GaAs）.

扩散长度法：通过少数载流子在复合前能够扩散的平均距离，由 $L=\sqrt{D\tau}$ 算出寿命.

双脉冲法：通过向半导体器件施加两个连续的脉冲信号，分析第二个脉冲的响应特性，评估载流子寿命 τ.

典型半导体的寿命

材料	少数载流子寿命
完整Ge单晶	约 $10^4\,\mu s$
完整Si单晶	约 $10^3\,\mu s$
GaAs	在 $10^{-8}\sim10^{-9}$ s（$10^{-2}\sim10^{-3}\,\mu s$），寿命短，直接带隙.

同种材料不同条件下寿命差别大，因此 τ 也被称为"半导体结构灵敏系数".

同时，对于相同元素的半导体材料，通常情况下，本征半导体的少数载流子寿命比掺杂半导体更长，但掺杂半导体引入了大量充当复合中心的缺陷.

物门

▷ 费米能级与准费米能级

热平衡态系统具有统一费米能级 E_F，对于电子和空穴都有相同的费米能级。

在非平衡态时，导带和价带内部各自的热弛豫极快（带内跃迁频繁），但是带间跃迁稀少，带间来不及达到平衡，因此可以分别为导带和价带引入各自独立的准费米能级。

- 导带准费米能级：E_{Fn}（电子准费米能级）
- 价带准费米能级：E_{Fp}（空穴准费米能级）

非平衡态载流子浓度表达式

$$n = n_i \cdot e^{\frac{E_{Fn} - E_i}{kT}}$$

，当 $n > n_0$ 时，E_{Fn} 比平衡态 E_F 更靠近导带底 E_c。

$$p = n_i \cdot e^{\frac{E_i - E_{Fp}}{kT}}$$

，当 $p > p_0$ 时，E_{Fp} 比平衡态 E_F 更靠近价带顶 E_v。

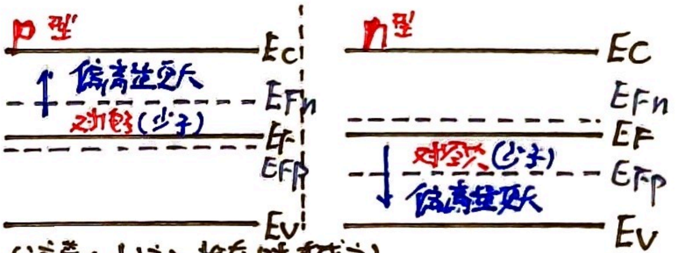
注意：$n_0 p_0 = n_i^2$

重要结论

非平衡态下，电子和空穴浓度满足：

$$np = n_i^2 \, e^{\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{kT}} \geq n_i^2$$

当且仅当平衡态时，取等号。并且：



（注意：小注入状态时才成立）

小注入时，存在：

（p 型）多子浓度 p 基本不变，E_{Fp} 偏离 E_F 很小；
少子浓度 n 大幅变化，E_{Fn} 偏离 E_F 显著。

（n 型）多子浓度 n 基本不变，E_{Fn} 偏离 E_F 很小；
少子浓度 p 大幅变化，E_{Fp} 偏离 E_F 显著。

定性来看，准费米能级的分裂程度反映了系统偏离平衡的程度，分裂越大，非平衡态程度越强。

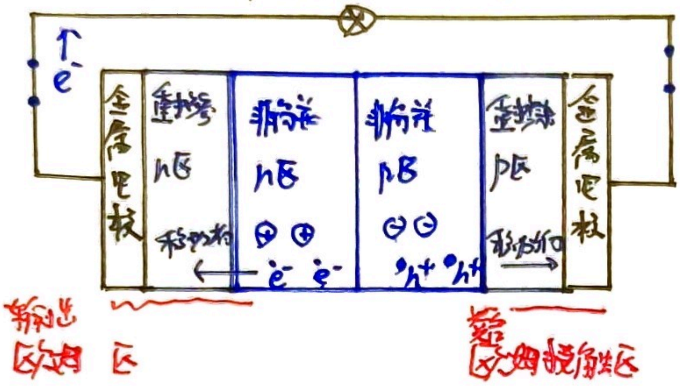
▷ 复合理论

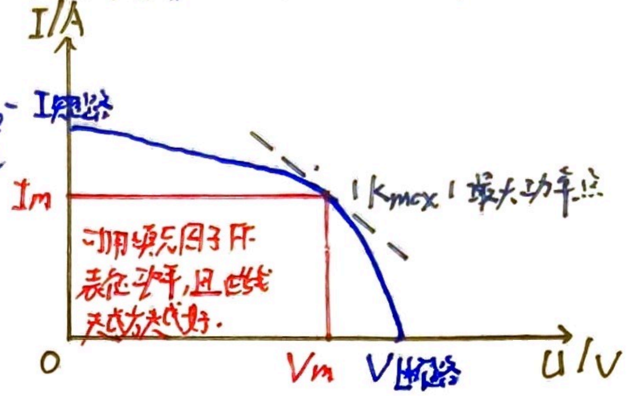
复合方式分类

物几

pn结与太阳能电池

太阳能电池是n区的电子和p区的空穴在内建电场下天然分开，电子经过外电路回到p区的发电做功过程.





对太阳能电池来说，太阳光的输入功率是不变的，方向是尽可能的提高最大功率的大小：

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{输入(太阳光)}} \times 100\% = \frac{I_{短路} \cdot V_{开路} \cdot FF}{P_{输入}} \times 100\%$$

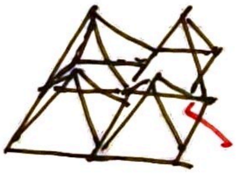
此外更本质的，要考虑外量子效率（或内量子效率）。在一般光照下平板电池只考虑单光子效应（只有单个光子能量足够大才能激发），但当在聚光下，要考虑多光子效应（电子在多个光子的作用下，同时得到能量而激发）

一般硅电池的生产流程

硅料 → 硅锭
- → 制单晶硅棒 → 切片 → 掺杂 → 组装 → 单晶太阳能电池
- → 切片 → 掺杂 → 组装 → 多晶太阳能电池

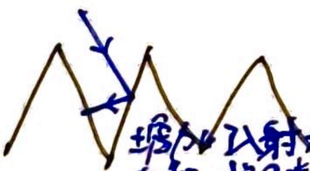
硅是一种间接带隙半导体，因此硅电池表面要利用糙面提升表面积，减少太阳光的反射。在制糙面（绒面）时：

用强碱（强酸）腐蚀特定晶面，得到金字塔表面的形貌，并去掉了损伤以及表面氧化层与杂质。



单晶硅的金字塔表面

①单晶的硅不同晶向上的结合密度不同，碱会优先腐蚀.



增加入射光的对于金字塔结构光程，提升光进入硅的比率：

物门